

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/067015 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 21/205, C23C 16/455
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019239
(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-000685 2004 年 1 月 5 日 (05.01.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社堀場製作所 (HORIBA, LTD.) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 Kyoto (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE

AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社ルネサステクノロジ (RENESAS TECHNOLOGY CORP.) [JP/JP]; 〒1006334 東京都千代田区丸の内二丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP). ローム株式会社 (ROHM CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 Kyoto (JP).

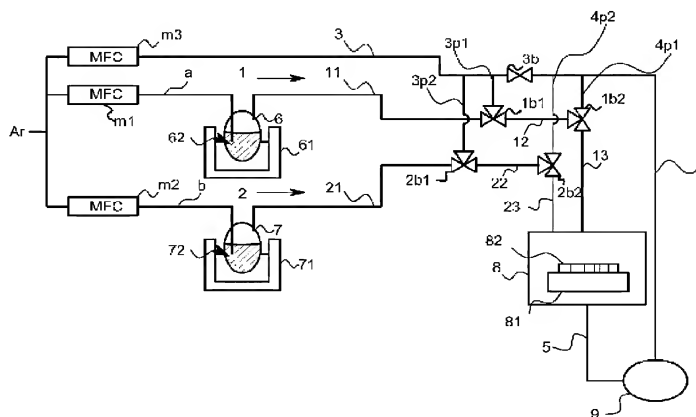
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富永 浩二 (TOM-INAGA, Koji) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP). 安田 哲二 (YASUDA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東 1 丁目 1-1 中央第 4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 生田 目 俊秀 (NABATAME, Toshihide) [JP/JP]; 〒1006334 東京都千

[続葉有]

(54) Title: FILM FORMING DEVICE AND FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜装置と成膜方法



(57) Abstract: Throughput in a film forming process is improved, and simultaneously, a thin film of excellent quality is produced at low cost. A film forming device has a film forming chamber (8), raw material gas supply piping (2) for supplying a raw material gas to the film forming chamber (8), reactive gas supply piping (1) for supplying a reactive gas to the film forming chamber (8), and purge gas supply piping (3) for supplying a purge gas purging the raw material gas and the reactive gas. The film forming device forms a thin film on a substrate (82) in the film forming chamber (8) by alternately performing supply of the raw material gas or supply of the reactive gas and purging. The film forming device has intermediate piping (22) and/or intermediate piping (12), both with a certain volume. The intermediate piping (22) is set in a portion or the entire portion of the raw material gas supply piping (2), and into which intermediate piping the raw material gas can be sealed when the raw material gas is not supplied. The intermediate piping (12) is set in a portion or the entire portion of the reactive gas supply piping (1), and into which intermediate piping the reactive gas can be sealed when the reactive gas is not supplied.

(57) 要約: 成膜工程におけるスループットを改善すると同時に良質な薄膜を低コストで生産する。そのために、成膜室 8 と、前記成膜室 8 へ原料ガスを供給する原料ガス供給配管 2 と、前記成膜室 8 へ反応性ガスを供給する反応性ガス供給配管 1 と、前記原料ガス及び前記反応性ガスをパージするパージガスを供給するパージガス供給

[続葉有]

WO 2005/067015 A1



代田区丸の内二丁目 4 番 1 号株式会社ルネサステクノロジ内 Tokyo (JP). 岩本 邦彦 (IWAMOTO, Kuni-hiko) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 西村 竜平 (NISHIMURA, Ryuhei); 〒6038053 京都府京都市北区上賀茂岩ヶ垣内町 1 5 番地 6 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

配管 3 とを備え、前記原料ガスの供給又は反応性ガスの供給とパージとを交互に行うことにより、前記成膜室 8 内で基板 8 2 上に薄膜を成膜する成膜装置であって、前記原料ガス供給配管 2 の一部又は全部に設定され、前記原料ガスの非供給時に前記原料ガスを封入し得る、一定容積を有した中間配管 2 2、及び／又は前記反応性ガス供給配管 1 の一部又は全部に設定され、前記反応性ガスの非供給時に前記反応性ガスを封入し得る、一定容積を有した中間配管 1 2 を備えていることを特徴とする成膜装置とした。

明 細 書

成膜装置と成膜方法

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体装置などを構成する、金属酸化膜、金属窒化膜、および金属酸窒化膜を成膜するために用いる原子層制御成膜装置に関するものである。

背景技術

- [0002] ALD (Atomic Layer Deposition) は、絶え間なく物質を流し込むことで連続的に膜を堆積させるCVDに対して、単層をなす物質からなる膜を逐次個別に堆積させる方法であり、厳密に管理された層を堆積させることに優れている。基板の堆積を行う表面を、原料ガスと、原料ガスと反応する反応性ガスとに交互にさらすことにより成膜するが、このステップの間の、異なるガスを導入する前には一旦不活性ガスなどのパージガスによって成膜室内部をガス置換する手順等を要する。

特許文献1:特開2001-152339

特許文献2:特開2003-226970

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] このようなガス置換操作により、成膜に要する時間が長くなりスループットが悪化する問題がある。また、パージガスによる成膜室内部のガス置換が不十分である場合、原料ガスの残ガスと反応性ガスの残ガスとが成膜室内部で反応し、パーティクル(気相中での核生成)が発生する。これにより膜質が悪化する問題がある。
- [0004] そこで本発明は、成膜工程におけるスループットを改善すると同時にパーティクルの発生による膜質の悪化を防ぎ、更にガス量を厳密に管理することにより膜質を向上させ、良質な薄膜を低コストで生産することをその主たる所期課題とするものである。

課題を解決するための手段

- [0005] 成膜室と、前記成膜室へ原料ガスを供給する原料ガス供給配管と、前記成膜室へ反応性ガスを供給する反応性ガス供給配管と、前記原料ガス及び／又は前記反応性ガスをパージするパージガスを供給するパージガス供給配管とを備え、前記原料ガ

スの供給又は反応性ガスの供給とパージとを交互に行うことにより、前記成膜室内で基板上に薄膜を成膜する成膜装置であって、前記原料ガス供給配管の一部又は全部に設定され、前記原料ガスの非供給時に前記原料ガスを封入し得る、一定容積を有した中間配管、及び／又は前記反応性ガス供給配管の一部又は全部に設定され、前記反応性ガスの非供給時に前記反応性ガスを封入し得る、一定容積を有した中間配管を備えていることで、原料ガス又は反応性ガスの非供給時に当該ガスの封入を予め行い、成膜に必要なガスの供給に要する時間を短くすることが可能となり、成膜のスループットを大幅に改善させることができる。

- [0006] 具体的には、中間配管は、その入口及び出口に開閉バルブを設けることにより原料ガス又は反応性ガスを封入可能に設定することが好ましく、また、既知である一定容積の中間配管により、配管内のガス量を管理することで膜質の向上が可能となる。
- [0007] 更に中間配管の入口及び出口に設けた開閉バルブが3つのポートを有し、電磁力で高速に駆動する電磁バルブである3方電磁バルブ等の3方バルブであれば、成膜に要する時間を短縮し、成膜のスループットを改善させることができ、また配管内のガスの淀みをなくし、パーティクルの発生を抑えることができる。
- [0008] パージガス供給配管を、前記中間配管を設定した前記原料ガス供給配管及び／又は反応性ガス供給配管に接続し、前記中間配管に封入された原料ガス及び／又は反応性ガスをパージガスにより押し出すことで前記成膜室へ供給するように構成することで、原料ガス又は反応性ガスのパージ時に中間配管内の原料ガスを成膜室へ残らず導くことが可能であることから、成膜室へ供給される原料ガス又は反応性ガスの量を厳密に管理でき、中間配管の出口からより成膜室側に位置する原料ガス又は反応性ガス供給配管をパージすることで供給配管内でのパーティクルの発生を防ぐことができる。また、パージガスの供給開始までに要する時間と、当該中間配管へ封入されたガスの供給に要する時間とを重ねることで見かけの原料ガス又は反応性ガス供給に要する時間を無くし、成膜のスループットを大幅に改善させることができる。
- [0009] また、前記原料ガス及び／又は反応性ガスの前記成膜室への供給を0.1〜2秒で行うようにしている。すなわち、原料ガス又は反応性ガスを中間配管から、成膜室にパージガスで送り出す場合、中間配管入口と成膜室までのつなぎ部分の配管径およ

び長さ等から求められる容積を、パージガス流量によって、0.1秒〜2秒で置換できるように調整する。これによって、原料ガス及び／又は反応性ガスを中間配管から短時間でパージすることが可能となり、パーティクルの発生を抑えながら、成膜のスループットを大幅に改善させることができる。

[0010] 中間配管を設定した前記原料ガス供給配管及び／又は前記反応性ガス供給配管にガスの濃度を調整するための濃度調整手段を接続し、その各濃度調整手段がそれぞれのガスの濃度を成膜する基板面積に対し $0.15 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 以上で供給するように調整することで、高品位な薄膜を短時間で堆積することが出来る。

[0011] 原料ガス供給配管及び反応性ガス供給配管を成膜室に対して独立に接続することで、配管内部に付着したガス分子の反応を防ぎ、パーティクルの発生を抑えることが出来る。

[0012] 成膜室内部をパージガスによって置換する場合、2秒以下で原料ガス及び／又は反応性ガスの濃度が1/1000以下になるように成膜室内部の体積又はパージガスの流量等を調整することによって成膜室内をパージガスで短い時間で完全に置換させることができる。これによって、パーティクルを発生させることなく、成膜のスループットを改善することができるようになる。

発明の効果

[0013] 本発明によって、パーティクルの発生しない良質な薄膜を、短時間で成膜することが可能となる。これによって成膜のスループットを改善することができ、成膜による製品群のコストを下げることも可能となる。特に半導体装置において、本発明の成膜装置および方法を用いることで良質なゲート絶縁膜、ゲート電極膜および、キャパシタ絶縁膜を、スループットも非常によく成膜することが可能となり、製品にコストを下げることも可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施形態における成膜装置の概略を示す構成図

[図2]同実施形態における成膜装置の動作状態の一例を表す図

[図3]同実施形態における成膜装置の動作状態の一例を表す図

[図4]同実施形態における成膜装置の動作状態の一例を表す図

[図5]同実施形態における成膜装置の動作状態の一例を表す図

[図6]同実施形態における成膜装置の動作状態の一例を表す図

[図7]成膜室に供給されるガスの経時変化のイメージ図

[図8]2ポートバルブを用いて構成した本発明の別の実施形態の概略を表す構成図

[図9]原料ガス中間配管内及び反応性ガス中間配管内のガス濃度を制御可能とした本発明の別の実施形態の概略を表す構成図

[図10]成膜室内圧力が0.1〜20Torrであるときのパージ時間と残存する原料ガスの濃度の減衰との関係を示すグラフ

[図11]原料ガス及び反応性ガスの各中間配管出力部の一部を共通とした本発明の別の実施形態の概略を示す構成図

[図12]複数の原料ガスを用いて成膜を行う場合での、本発明の別の実施形態の概略を示す構成図

[図13]複数の原料ガスを用いて成膜を行う場合に供給配管の一部を共有する、本発明の別の実施形態の概略を示す構成図

[図14]反応性ガス(H_2O)供給量と成膜速度の関係を表すグラフ

[図15]TDMAHガス供給量と成膜速度の関係を表すグラフ

[図16]配管長を100mmとした場合に供給ガス配管の内径とパーティクルの量の関係を示す表

[図17]供給配管を独立にした場合と共通にした場合の、パーティクルの量及び膜圧の均一性に関する比較結果を示す表

[図18]本発明を用いた成膜装置のスループットと従来技術を用いた成膜装置のスループットとの比較結果を示す表

符号の説明

- [0015] 1 反応性ガス供給配管 12 中間配管(反応性ガス中間配管) 1b1 反応性ガス中間配管入口バルブ 1b2 反応性ガス中間配管出口バルブ 2 原料ガス供給配管 22 中間配管(原料ガス中間配管) 2b1 原料ガス中間配管入口バルブ 2b2 原料ガス中間配管出口バルブ 3 パージガス供給配管 8 成膜室 82 基板

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本実施形態に係る成膜装置は、成膜室と、前記成膜室へ原料ガスを供給する原料ガス供給配管と、前記成膜室へ反応性ガスを供給する反応性ガス供給配管と、前記原料ガス又は前記反応性ガスをパージするパージガスを供給するパージガス供給配管とを備え、前記原料ガスの供給又は反応性ガスの供給とパージとを交互に行うことにより、前記成膜室内で半導体基板上に薄膜を成膜するものである。
- [0017] 前記原料ガス供給配管の一部に、一定容積を有する中間配管として原料ガス中間配管22を、前記反応性ガス供給配管の一部に、一定容積を有する中間配管として反応性ガス中間配管12を設けてある。
- [0018] ここでは、原料ガスにTMA(トリメチルアルミニウム): $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ を用い、反応性ガス原料には H_2O を用い、Si基板82上に薄膜として Al_2O_3 膜を堆積し成膜を行う例を示す。またパージガスおよびキャリアガスとしてArガスを用いている。
- [0019] 図1に装置の概略を示す。
- [0020] 本成膜装置はキャリアガスおよびパージガスとしてArガスを送出する3つのマスフローコントローラ(MFCと略す)m1, m2, m3と、反応性ガス原料62である H_2O を貯えた反応性ガスタンク6と、原料ガス原料72であるTMAを貯えた原料ガスタンク7と、薄膜を成膜する成膜室8と、各ガスを吸引するため、および成膜室内を減圧に保つためのポンプ9とを備えている。
- [0021] 以下に各部を詳細に示す。
- [0022] MFCm1, m2, m3はキャリアガス又はパージガスの流量を制御しており、MFCm1は約180ml/min、MFCm2は約60ml/min、MFCm3は約200ml/minで送出するように設定している。
- [0023] 反応性ガスタンク6は、反応性ガス用恒温水槽61を用いることで H_2O を約25℃に保温しており、キャリアガスを受け付けて、反応性ガス(H_2O)を出力するように構成してある。
- [0024] 原料ガスタンク7は、原料ガス用恒温水槽71を用いることでTMAを約20℃に保温しており、キャリアガスを受け付けて、原料ガス(TMA)を出力するように構成してある。
- [0025] 成膜室8は約10〜0.1Torrの減圧状態に保たれており、抵抗加熱を行うヒータ81を

備えている。ヒータ81は、ヒータ81上に設置されたSi基板82の表面温度が250〜300℃となるように設定してある。

- [0026] ポンプ9は各ガスの吸引を行うものであり、且つ、成膜室内を減圧に保つためのものである。
- [0027] 各部間の配管について以下に説明する
- [0028] MFCm1は反応性ガス用キャリアガス供給配管aを介して反応性ガスタンク6へ接続されており、反応性ガスタンク6は更に反応性ガス供給配管1を介して成膜室8へ接続されている。
- [0029] MFCm2は原料ガス用キャリアガス供給配管bを介して原料ガスタンク7へ接続されており、原料ガスタンク7は更に原料ガス供給配管2を介して成膜室8へ接続されている。
- [0030] 反応性ガス供給配管1と原料ガス供給配管2とは互いに独立に設けた配管であり、各ガスの流路は独立しており、これらの配管内で、各配管1, 2内を流通するガスが互いに混ざることはない。
- [0031] そして成膜室8は排気配管5によりポンプ9と接続されている。
- [0032] MFCm3にはパージガス供給配管3の入口が取り付けられてあり、ポンプ9にはバイパス配管4(バイパスライン)の出口が取り付けられてあり、パージガス供給配管3の出口とバイパスライン4の入口とは開閉動作が可能な開閉バルブ3bを介して接続されている。
- [0033] 次に、各配管間の接続について説明しつつ、各配管を詳細に説明する。
- [0034] 反応性ガス供給配管1の流路上には2つの、3方へ分岐した分岐バルブである3方バルブ1b1, 1b2が設けてあり、反応性ガス供給配管1には一対の開閉可能な前記3方バルブ1b1, 1b2で仕切ることによりそれら前記3方バルブ1b1, 1b2間に反応性ガス中間配管12を形成している。反応性ガス中間配管12の容積は約15mlである。
- [0035] 反応性ガス供給配管1は、反応性ガス中間配管12へ反応性ガスを入力する反応性ガス中間配管入力部11と、反応性ガスを封入可能な反応性ガス中間配管12と、反応性ガスを成膜室8へ出力する反応性ガス中間配管出力部13とからなる。
- [0036] 3方バルブはその3つのポートの内の任意の1つのポートを閉止することでガスの送

出方向を定めることが可能なものであり、ここでは電磁力で駆動する3方電磁バルブを用いているが、エア駆動タイプのものもよい。

- [0037] 反応性ガス中間配管12の入口にある反応性ガス中間配管入口バルブ1b1は反応性ガス中間配管入力部11と、反応性ガス中間配管12と、配管間接続を行う反応性ガス用パージガス供給枝配管3p1とに接続されており、反応性ガス用パージガス供給枝配管3p1はパージガス供給配管3へ接続されている。
- [0038] また、反応性ガス中間配管12の出口にある反応性ガス中間配管出口バルブ1b2は反応性ガス中間配管12と、反応性ガス中間配管出力部13と、配管間接続を行う反応性ガス用バイパス枝配管4p1とに接続されており、反応性ガス用バイパス枝配管4p1はバイパス配管4へ接続されている。
- [0039] 原料ガス供給配管2の流路上には2つの、3方へ分岐した分岐バルブである3方バルブ2b1、2b2が設けてあり、原料ガス供給配管2には一対の開閉可能な前記3方バルブ2b1、2b2で仕切ることによりそれら前記3方バルブ2b1、2b2間に原料ガス中間配管22を形成している。原料ガス中間配管22の容積は約5mlである。
- [0040] 原料ガス供給配管2は、原料ガス中間配管22へ原料ガスを入力する反応性ガス中間配管入力部21と、原料ガスを封入可能な原料ガス中間配管22と、原料ガスを成膜室へ出力する原料ガス中間配管出力部23とからなる。
- [0041] 原料ガス中間配管22の入口にある原料ガス中間配管入口バルブ2b1は原料ガス中間配管入力部21と、原料ガス中間配管22と、配管間接続を行う原料ガス用パージガス供給枝配管3p2とに接続されており、原料ガス用パージガス供給枝配管3p2はパージガス供給配管3へ接続されている。
- [0042] また、原料ガス中間配管22の出口にある原料ガス中間配管出口バルブ2b2は原料ガス中間配管22と、原料ガス中間配管出力部23と、配管間接続を行う原料ガス用バイパス枝配管4p2とに接続されており、原料ガス用バイパス枝配管4p2はバイパス配管4へ接続されている。
- [0043] 以下に本成膜装置の成膜動作の概略を示す。
- [0044] 原料ガス(TMA)及び反応性ガス(H_2O)はバブリング法などの方法によって気化されてキャリアガスによってそれぞれ原料ガス供給配管2及び反応性ガス供給配管1を

経由し成膜室8に供給される。

[0045] ガスの供給手段に関して、バルブの動作方法を含めて説明する。

[0046] 図2にバルブの拡大図を示す。成膜前準備段階では、バルブ1b1, 1b2, 2b1, 2b2, 3bの各々は以下に示す向きに各ガスを送出している。

[0047] 開閉バルブ3bは開いており、パージガスをバイパス配管4へ送出的している。反応性ガス中間配管入口バルブ1b1は反応性ガス用パージガス供給枝配管3p1側ポートを閉じ、反応性ガスを反応性ガス中間配管12へ送出的している。反応性ガス中間配管出口バルブ1b2は反応性ガス中間配管出力部13側ポートを閉じ、反応性ガスを反応性ガスバイパス枝配管4p1を経てバイパス配管4へ送出的している。原料ガス中間配管入口バルブ2b1は原料ガス用パージガス供給枝配管3p2側ポートを閉じ、原料ガスを原料ガス中間配管22へ送出的している。原料ガス中間配管出口バルブ2b2は原料ガス中間配管出力部23側ポートを閉じ、原料ガスを原料ガス用バイパス枝配管4p2を経てバイパス配管4へ送出的している。図2にバルブ1b1, 1b2, 2b1, 2b2, 3bのガス送出的の向きを矢印の方向で示す。

[0048] まず、成膜開始において、原料ガス(TMA)の供給を行う。

[0049] 原料ガス中間配管出口バルブ2b2の原料ガス用バイパス枝配管4p2側ポートを閉じ、原料ガスを原料ガス中間配管出力部23へ送出的させ、図3の状態とし、成膜室8へ原料ガス(TMA)を供給する。図3の状態は、約0.5秒程度であり、この時間はバルブの動作時間に支配されており、より短くても良い。

[0050] そして、原料ガスの基板上への堆積と、原料ガスのパージとを行う。

[0051] 開閉バルブ3bを閉じ、原料ガス中間配管入口バルブ2b1の原料ガス中間配管入力部21側ポートを閉じ、パージガスを原料ガス中間配管22へ送出的させ、図4の状態とし、原料ガス中間配管22内の容積(5ml)にある、原料ガス(TMA)を成膜室8に押し出し、原料ガスを基板上に堆積させ、原料ガス中間配管22内、原料ガス中間配管出力部23内および成膜室8内のパージを行う。図4の状態は約5秒程度である。

[0052] この、原料ガス(TMA)供給開始から成膜室8内のパージ完了までの期間に反応性ガス中間配管12へ反応性ガスが封入されている。

[0053] 次に、反応性ガス(H_2O)の供給を行う。

- [0054] 開閉バルブ3bを開き、パージガスをバイパス配管4へ送出し、原料ガス中間配管入口バルブ2b1の原料ガス用パージガス供給枝配管3p2側ポートを閉じ、原料ガスを原料ガス中間配管22へ送出し、原料ガス中間配管出口バルブ2b2の原料ガス中間配管出力部23側ポートを閉じ、原料ガスを原料ガス用バイパス枝配管4p2へ送出し、反応性ガス中間配管出口バルブ1b2の反応性ガス用バイパス枝配管4p1側ポートを閉じ、反応性ガス中間配管出力部13へ反応性ガスを送出することで図5の状態とし、成膜前準備段階時と同様に原料ガスをバイパス配管4へ送出し、成膜室8へ反応性ガス(H_2O)を供給する。図5の状態は、約0.5秒程度であり、この時間はバルブの動作時間に支配されており、より短くても良い。
- [0055] そして、反応性ガスによる薄膜の成膜と、反応性ガスのパージとを行う。
- [0056] 開閉バルブ3bを閉じ、反応性ガス中間配管入口バルブ1b1の反応性ガス中間配管入力部11側ポートを閉じ、パージガスを反応性ガス中間配管12へ送出することで図6の状態とし、反応性ガス中間配管12内の容積(15ml)にある、反応性ガス(H_2O)を成膜室8に押し出し、基板上に薄膜を成膜し、さらに反応性ガス中間配管12内、反応性ガス中間配管出力部13内および成膜室8内のパージを行う。図6の状態は約5秒程度である。
- [0057] この、反応性ガス(H_2O)供給開始から成膜室8内のパージ完了までの期間に原料ガス中間配管22への原料ガスの封入を行う。
- [0058] これで原料ガス(TMA)と反応性ガス(H_2O)の供給が1サイクル行われたわけであるが、引き続き、図3の状態に戻って繰り返し、原料ガスと反応性ガスを交互に供給して、目的の膜厚まで成膜を行う。
- [0059] 成膜室8に供給されるガスの経時変化のイメージを図7に示す。原料ガス及び反応性ガスの供給時間を極めて短い時間(バルブの開閉速度に律速)にすることが可能となり、これによって成膜速度を非常に速くすることができるようになる。
- [0060] なお、本実施形態を示す図1では、各中間配管入口バルブ1b1, 2b1及び各中間配管出口バルブ1b2, 2b2のバルブのタイプが3方バルブである場合を示したが、図8に示す2ポートを有するタイプのバルブを用いても良い。但し、分岐バルブである3方バルブを用いた方が、バルブの接続部分にデッドスペースなく、ガスの置換がスムー

スに行われる。ガスの置換が確実且つスムーズに行われることで、パーティクルの発生原因になりにくい。また電磁バルブである3方電磁バルブであれば高速駆動が可能であるため、より好ましい。

- [0061] また、原料ガス中間配管出口バルブ2b2から成膜室8までの間の原料ガス中間配管出力部23の長さを100mmとして、内径が3.1mm、6.3mm、9.4mmである3つの場合について本実施形態の動作の比較を行った。
- [0062] このとき、原料ガス中間配管出力部23の内容積は各々754mm³、3116mm³、6936mm³である。パージガス流量は200ml/minであるから原料ガス中間配管出力部23内部を置換するには、各々0.2秒、0.93秒、2.1秒間必要と算出できる。この時間は本実施形態で定めた5秒間のパージ時間に対して短いものである。もし反応性ガスが成膜室8に供給されたとき原料ガス中間配管出力部23の内部はガス置換が不十分であれば、反応性ガス(H₂O)にさらされるので、原料ガス中間配管出力部23内部でパーティクル(酸化アルミの粉体)が発生し、基板表面が汚染されてしまう。
- [0063] 図16に上記の原料ガス供給配管2内径としたときのウエハに付着したパーティクル数を示した。内径が9.4mmである場合には、内径がより小さい3.1mm又は6.3mmである場合と比較して各径のパーティクルが非常に多く発生していることがわかる。この結果から、本実施形態で定めた約5秒間のパージ時間に対して2.1秒で置換できる原料ガス中間配管出力部23を用いた場合にも、ガスの温度、粘性などによって、置換が不十分な場合が発生することがわかる。
- [0064] この問題を避けるため、一般的にはパージガスを流す時間を長くして対応するが、それでは成膜時間が長くなりスループットの向上が期待できない。
- [0065] そこで、原料ガス中間配管出力部23内部がパージガスで素早く確実にパージできるようにするため原料ガス中間配管出力部23の内容積の調整をおこない、パージガスを流す時間を約5秒としたまま、2秒以下の時間でパージガスにより原料ガス中間配管22及び原料ガス中間配管出力部23を置換可能とすることで解決した。
- [0066] また、成膜室8の気圧が0.1Torr、1Torr、10Torr、20Torrである4つの場合について本実施形態の動作の比較を行った。
- [0067] 成膜室8の圧力は先に示したとおり、通常0.1〜10Torrで制御される。この圧力の

時、成膜室8内はパージガスによって置換される。原料ガス(TMA)の濃度の減衰に関して調べた結果を図10に示す。この結果より成膜室8内のガスパージ時間は2秒以下で原料ガス濃度は1/1000以下になった。

- [0068] ガス濃度が1/1000にならない条件、つまり成膜室8内の圧力が20Torrの場合、2秒間でガスの切り替えを行うと、パーティクルが発生し、その量は約800個以上となった。この原因はガスの置換が不十分な状態で反応性ガス(H_2O)が成膜室8内に供給されるので、成膜室8の気相中で反応してパーティクル(酸化アルミの粉末)が発生することである。
- [0069] この場合、一般的にはパージガスを流す時間を長くして対応するが、それでは成膜時間が長くなりスループットの向上が期待できない。
- [0070] そこで、成膜室8内をパージガスで素早く、確実にパージできるようにすることため、パージガスを流す時間を約5秒としたまま、成膜室8内を2秒以下でパージガスによって置換でき、更に、原料ガスのガス濃度が1/1000以下になるようにすることで解決できることがわかった。
- [0071] 成膜室8のパージに関する具体的な問題の解決には、パージガスの供給を行う必要のある成膜室8内の体積や、成膜室8からの排気を速やかに行うために成膜室8を減圧するポンプ9の能力などが影響するため、ハードを適切に選ぶことが必要となるが、これらのハードを適切に選択し、パージガスによって成膜室8の置換に要する時間が2秒以下とし、原料ガスのガス濃度が1/1000以下とすると共に、原料ガス中間配管出力部23のパージ時間を2秒以下とすることで、従来に比べ、成膜工程におけるスループットを大幅に改善すると同時に良質な薄膜を低コストで生産することができる。
- [0072] なお、本実施形態では、成膜室8の体積を約2L(2.2L)、ポンプ9の吸気能力を約280m³/hrと設定している。
- [0073] 以上のことは原料ガス供給配管2に関して、記述をしたが、反応性ガス供給配管1においても同じことが言える。
- [0074] また、図1のように、反応性ガス(H_2O)および原料ガス(TMA)の各供給配管1、2は成膜室8に独立につながっている。図11のように、例えば原料ガス中間配管出力部

23と反応性ガス中間配管出力部13とが、接続部を含む成膜室8側の一部分を共有し、各供給配管1, 2を途中から共通とした場合には、図17に示すように、各供給配管1, 2を独立とする場合に比べ、多くのパーティクルが発生してしまうことがわかった。その原因は共通になっている配管内部に原料ガス分子が吸着した後、次に反応性ガスが配管内を流れることによって、原料ガス分子と反応性ガスが反応して、金属酸化物など(この場合は酸化アルミ粉末、あるいはその中間生成物)が発生して、パーティクルになったためである。また、図17に示すように、各供給配管1, 2を独立とする場合に比べ、膜厚の均一性も悪くなることがわかった。その原因は金属酸化物などの中間生成物が膜中に吸着、堆積し酸化膜などになるためである。

- [0075] このように、パーティクルが含まれたり膜厚の均一性の悪い金属酸化膜などは膜密度が不十分で欠陥も多く、膜質が悪化してしまう。
- [0076] よって、反応性ガス及び原料ガスの供給配管1, 2は独立に成膜室8につながっている構造がより優れていることがわかった。
- [0077] 原料ガスと反応性ガスは途中で共通した配管を用いることは良くないことはわかったが、異なる種類の原料ガス配管どうしても共通配管を用いない方がよいことがわかっていく。
- [0078] 複合酸化膜として HfAlO_x 膜を成膜する時の例として、原料ガスとしてTMAとTDMAH(テトラキスジメチルアミノハフニウム: $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$)とを用い、反応性ガスとして H_2O を用いた場合の装置の概略図を図12(各原料ガス供給配管を独立とした場合)と図13(各原料ガス供給配管を共通にした場合)に示す。
- [0079] TMAとTDMAHの原料は互いに反応するので、原料ガス配管を共通にした場合は、パーティクルの発生などが懸念される。原料ガスの化合物の組み合わせを考慮しなくても自由に選択することが出来る、各供給配管が独立して、成膜室につながっている構造の成膜装置の方が良いことがわかった。
- [0080] 先に示した実施形態のもと、1度に供給する反応性ガス(H_2O)の供給量を変化させて Al_2O_3 (酸化アルミ)薄膜の成膜を行った。このときの結果を示す。図14に反応性ガス(H_2O)の供給量と Al_2O_3 膜の析出速度の関係を示す。反応性ガス(H_2O)の供給量の上昇に伴い、析出速度は増加する。約 $0.15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上の供給量では

成膜速度は一定になり、飽和した。これより H_2O 供給量は $0.15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上供給することが必要であることがわかった。この反応性ガスの供給量が不足した場合、反応が完全に終了しないことが推測でき、膜中に原料起因の不純物、この場合はTMAの加水分解反応が不十分で膜中に CH_3 基(メチル基)の主にカーボンが残ってしまい、膜質を劣化させてしまうことが懸念される。

- [0081] 反応性ガスの供給量を変化させた場合を示したが、原料ガスの場合も示す。原料ガスにTDMAHを用い、反応性ガスに H_2O を用いて HfO_2 膜(酸化ハフニウム)を成膜する場合で、一度に供給するTDMAHのガスの供給量を変化させて HfO_2 薄膜の成膜を行った。図15にその結果を示す。TDMAHのガスの供給量の上昇にともない、析出速度は増加する。約 $0.2 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上の供給量では成膜速度は一定になり、飽和した。これよりTDMAH供給量は $0.2 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上供給することが必要であることがわかった。原料ガスの供給量が不足した場合、原料ガスの供給むらによって膜厚分布が悪くなることが懸念される。
- [0082] 以上のように原料ガス及び反応性ガスの供給量を制御する必要がある。供給量を制御する手段として例えば、各中間配管12, 22にガスを充填する際に個別のポンプ91, 92を用いて中間配管12, 22内部の圧力を調整して供給を行うガスの濃度を制御する方法がある。
- [0083] その濃度調整手段を備えた成膜装置の具体的な構成を以下に示す。
- [0084] 濃度調整手段としては、図9に示すように、新たに原料ガス用調圧ポンプ92と反応性ガス用調圧ポンプ91とを設けたものであり、その各部へ接続する配管として、反応性ガス用調圧ポンプ91へ接続する反応性ガス用バイパス配管41と、原料ガス用調圧ポンプ92へ接続する原料ガス用バイパス配管42とを設け、その各配管へ接続する配管として、反応性ガス用バイパス配管41へ接続する反応性ガス用調圧配管41cと、原料ガス用バイパス配管42へ接続する原料ガス用調圧配管42cとを設けている。
- [0085] そして、成膜装置へ前記濃度調整手段の接続を行うため、先の実施形態からはバイパス配管4を取り除き、パージガス供給配管3を、反応性ガス用パージガス供給配管31及び原料ガス用パージガス供給配管32に分けている。
- [0086] また、その配管間接続の変更として、まず、反応性ガス用パージガス供給配管31と、

反応性ガス用バイパス配管41とを開閉バルブ31bを介して接続しており、原料ガス用パージガス供給配管32と原料ガス用バイパス配管42配管とを開閉バルブ32bを介して接続しており、次に、各枝配管31p1, 41p1, 32p2, 42p2の接続の変更として、反応性ガス用パージガス供給枝配管31p1は、反応性ガス用パージガス供給配管31と反応性ガス中間配管入口バルブ1b1とに接続し、反応性ガス用バイパス枝配管41p1は、反応性ガス用バイパス配管41と反応性ガス中間配管出口バルブ1b2とに接続してあり、原料ガス用パージガス供給枝配管32p2は、原料ガス用パージガス供給配管32と原料ガス中間配管入口バルブ2b1とに接続し、原料ガス用バイパス枝配管42p2は、原料ガス用バイパス配管42と原料ガス中間配管出口バルブ2b2とに接続してある。

[0087] 本濃度調整手段を備えた成膜装置を用いて濃度調整を行うには、反応性ガス用調圧配管41cへ反応性ガスを、原料ガス用調圧配管42cへ原料ガスを送出し続けることで、反応性ガス中間配管12及び原料ガス中間配管22内の反応性ガス及び原料ガスの封入時に所望の一定の濃度とすることが可能となり、その供給時には成膜室へ至る反応性ガス及び原料ガスの濃度を $0.15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上とすることが可能となる。

[0088] 図18は本発明のスループットと、従来例のスループットとの比較結果を示す表である。表は3種類の薄膜について成膜に要する時間を示しており、 Al_2O_3 を40cycle、 HfO_2 を40cycle、 HfAlOx を40cycle行うのに要する時間を表している。(cycleについては図7参照)

[0089] 表より、従来の技術を用いた成膜装置に比べ、本発明を用いた成膜装置のスループットは大幅に改善されていることがわかる。

産業上の利用可能性

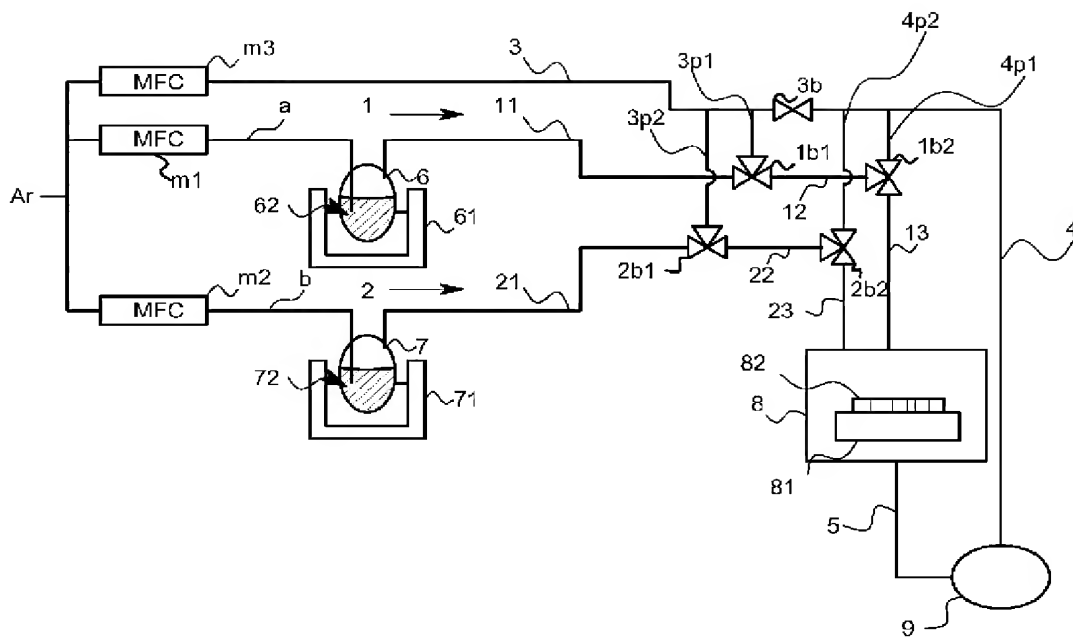
[0090] 本発明によって、パーティクルの発生しない良質な薄膜を、短時間で成膜することが可能となり、特に半導体装置に適用して良質なゲート絶縁膜、ゲート電極膜および、キャパシタ絶縁膜を短時間、低コストで生成できるという大きな効果を得られる。

請求の範囲

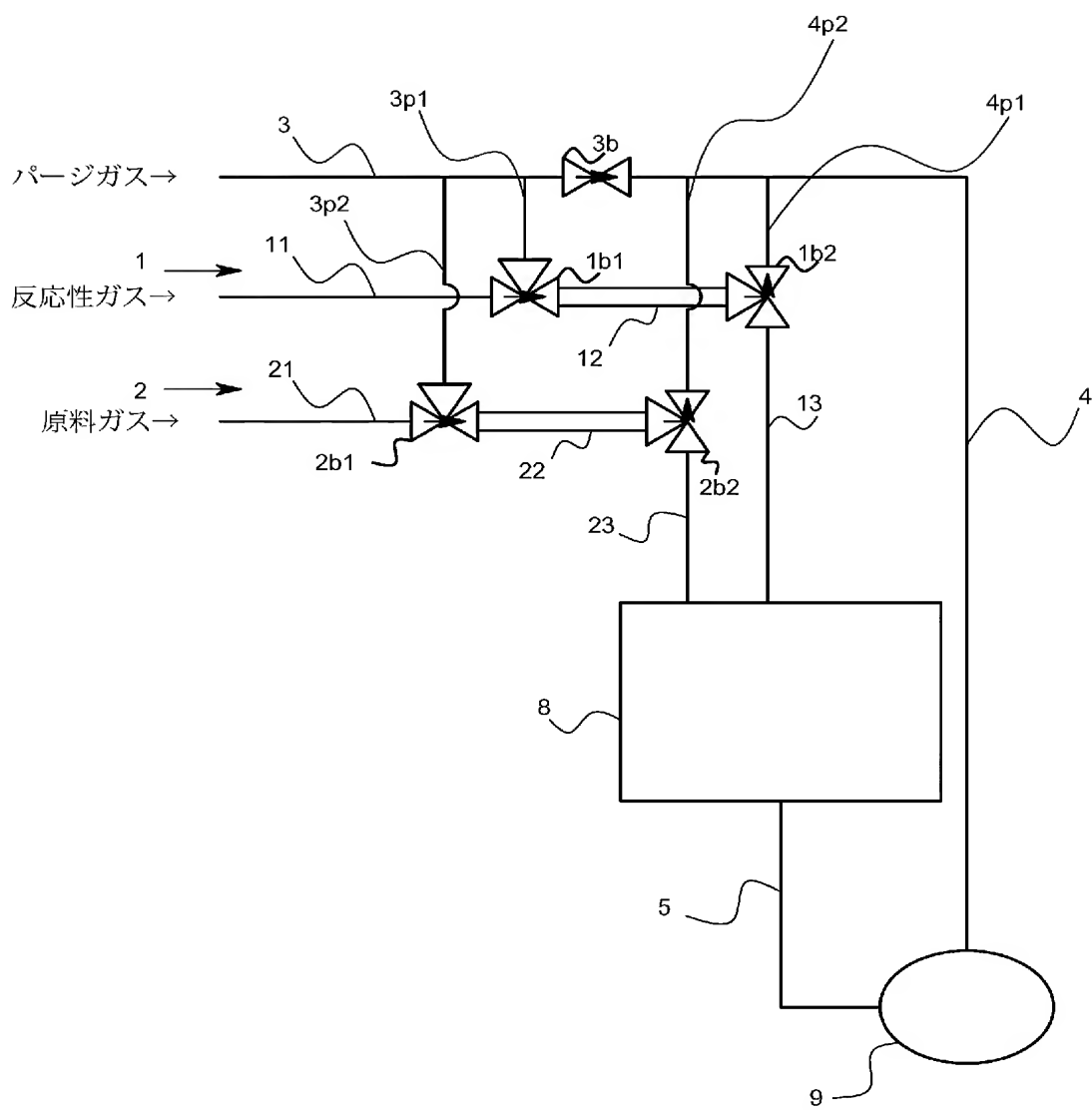
- [1] 成膜室と、前記成膜室へ原料ガスを供給する原料ガス供給配管と、前記成膜室へ反応性ガスを供給する反応性ガス供給配管と、前記原料ガス及び前記反応性ガスをパージするパージガスを供給するパージガス供給配管とを備え、前記原料ガスの供給又は反応性ガスの供給とパージとを交互に行うことにより、前記成膜室内で基板上に薄膜を成膜する成膜装置であって、前記原料ガス供給配管の一部又は全部に設定され、前記原料ガスの非供給時に前記原料ガスを封入し得る、一定容積を有した中間配管、及び／又は、前記反応性ガス供給配管の一部又は全部に設定され、前記反応性ガスの非供給時に前記反応性ガスを封入し得る、一定容積を有した中間配管を備えていることを特徴とする成膜装置。
- [2] 前記中間配管の入口及び出口に開閉バルブを設け、前記中間配管を構成する管体の断面積及び前記各バルブ間の距離により前記中間配管の容積を規定する請求項1記載の成膜装置。
- [3] 前記開閉バルブが三方バルブである請求項2記載の成膜装置。
- [4] 前記パージガス供給配管を、前記中間配管が設定されている前記原料ガス供給配管及び／又は反応性ガス供給配管に接続し、前記中間配管に封入された原料ガス及び／又は反応性ガスをパージガスにより押し出すことで前記成膜室へ供給するように構成した請求項1記載の成膜装置。
- [5] 前記原料ガス及び／又は反応性ガスの前記成膜室への供給を0.1〜2秒で行う請求項1記載の成膜装置。
- [6] 前記原料ガス供給配管及び前記反応性ガス供給配管にガスの濃度を調整するための濃度調整手段を接続し、その各濃度調整手段が各々のガスの濃度を成膜する基板面積に対し $0.15 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 以上で供給するように調整した請求項1記載の成膜装置。
- [7] 前記原料ガス供給配管及び反応性ガス供給配管を前記成膜室に対して各々独立に接続した請求項1記載の成膜装置。
- [8] 前記成膜室内を2秒以下で、原料ガス及び／又は反応性ガスの濃度が1/1000以下となるようにパージするようにした請求項1記載の成膜装置。

- [9] 成膜室と、前記成膜室へ原料ガスを供給する原料ガス供給配管と、前記成膜室へ反応性ガスを供給する反応性ガス供給配管と、前記原料ガス及び前記反応性ガスをパージするパージガスを供給するパージガス供給配管とを利用し、前記原料ガスの供給又は反応性ガスの供給とパージとを交互に行うことにより、前記成膜室内で基板上に薄膜を成膜する成膜方法であって、前記原料ガス供給配管の一部又は全部に、一定容積を有する中間配管を設定し、前記原料ガスの非供給時に前記中間配管へ前記原料ガスを封入し、及び／又は、前記反応性ガス供給配管の一部又は全部に、一定容積を有する中間配管を設定し、前記反応性ガスの非供給時に前記中間配管へ前記反応性ガスを封入することを特徴とする成膜方法。

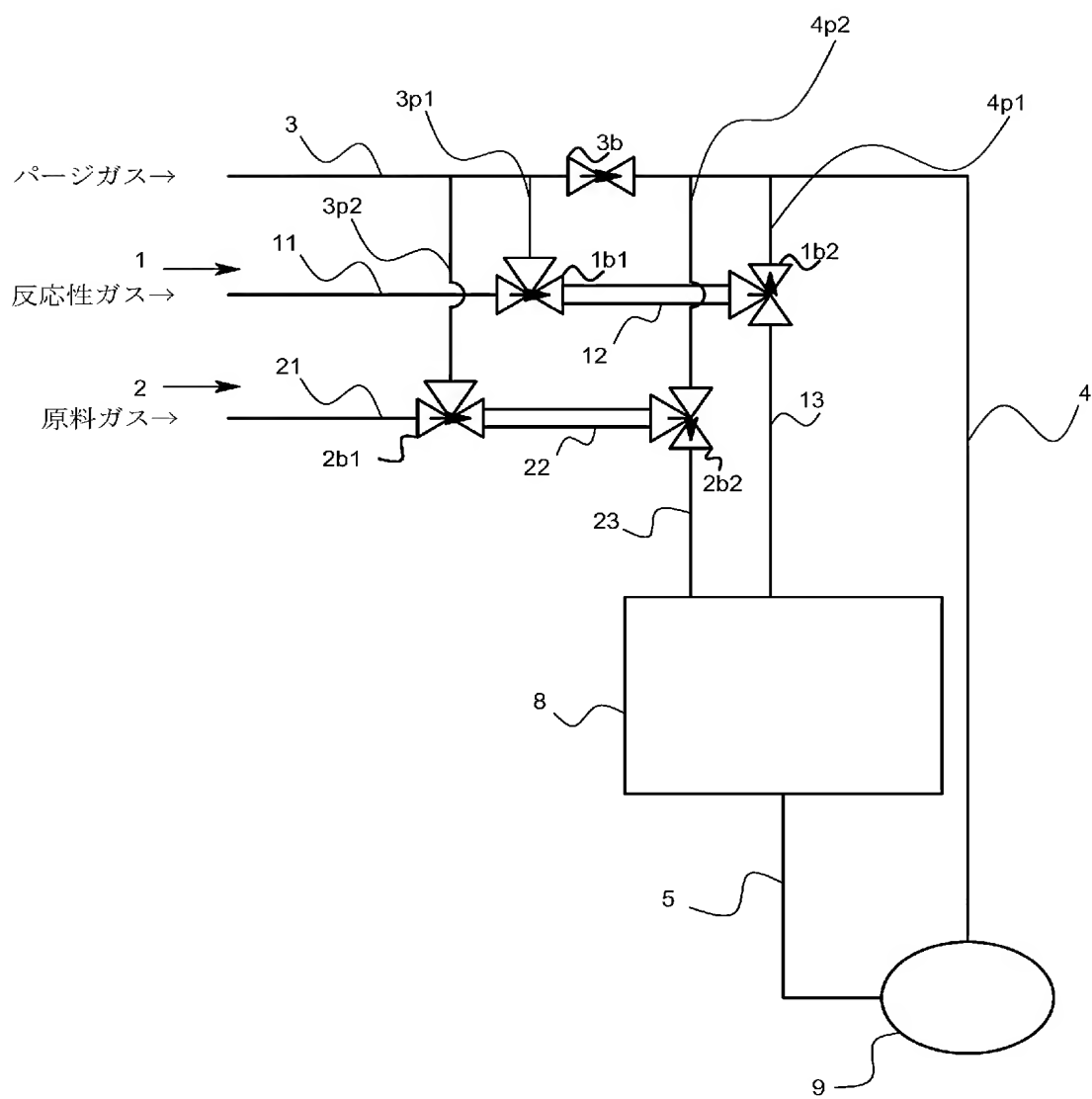
[図1]



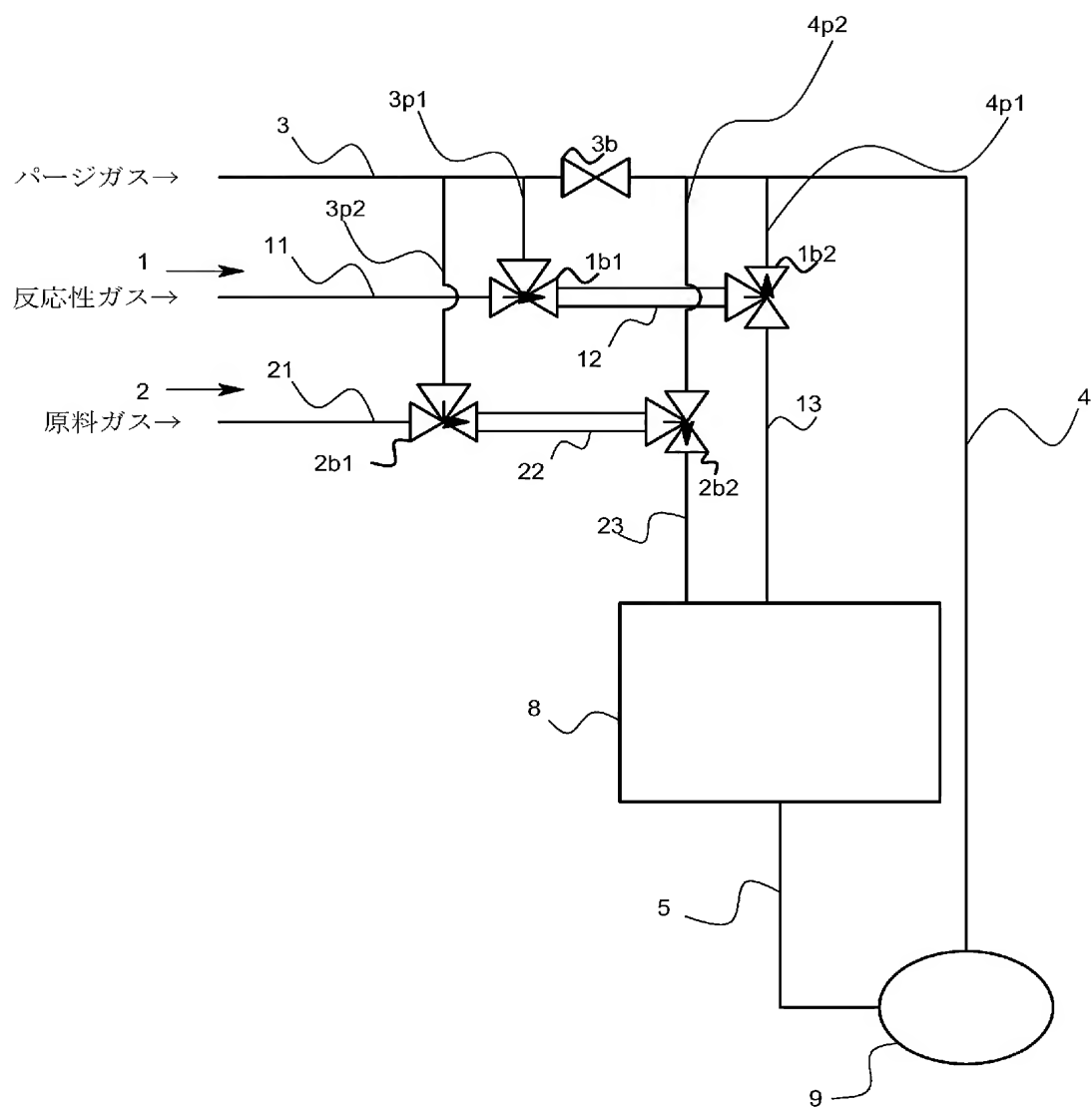
[図2]



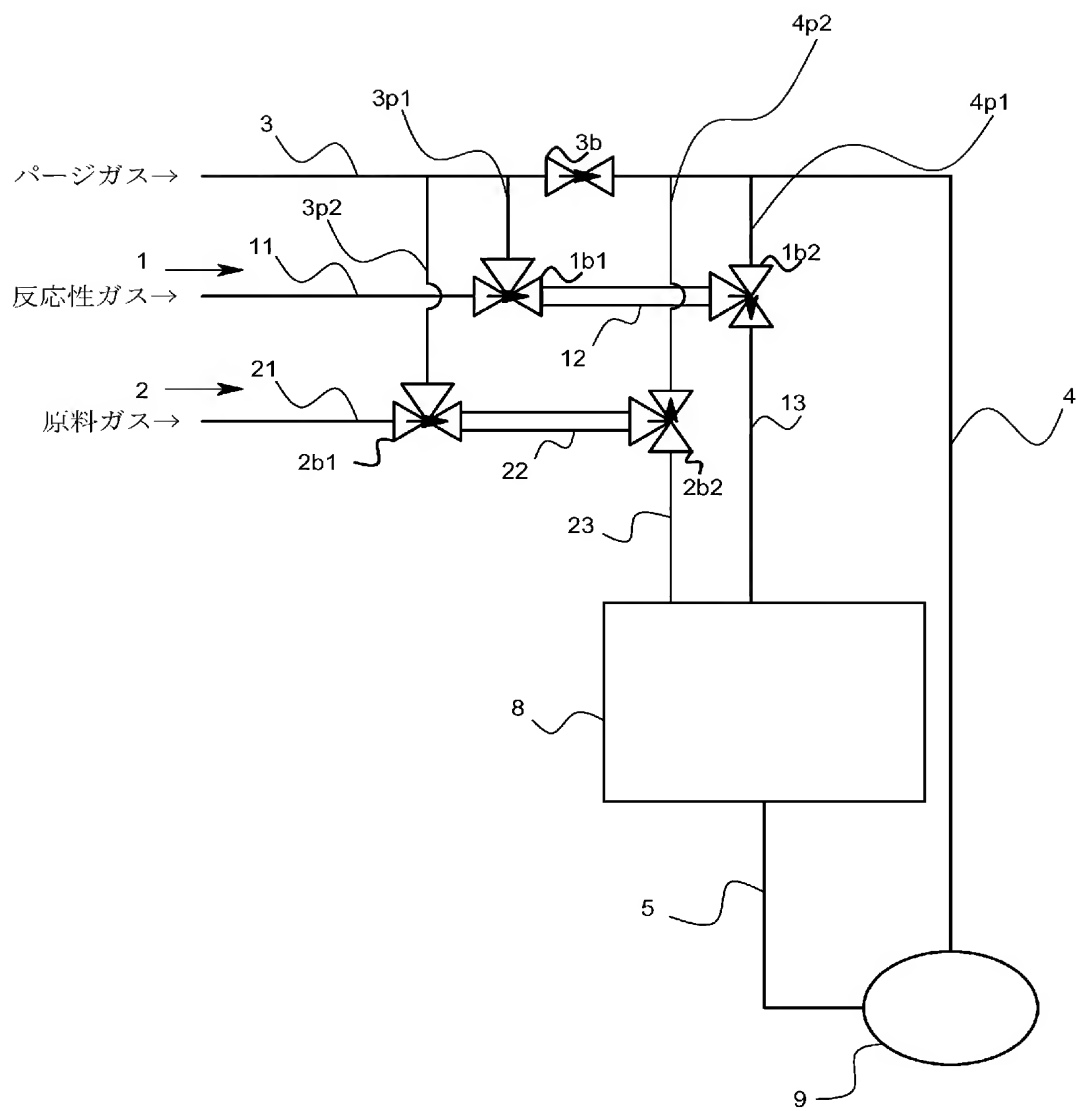
[図3]



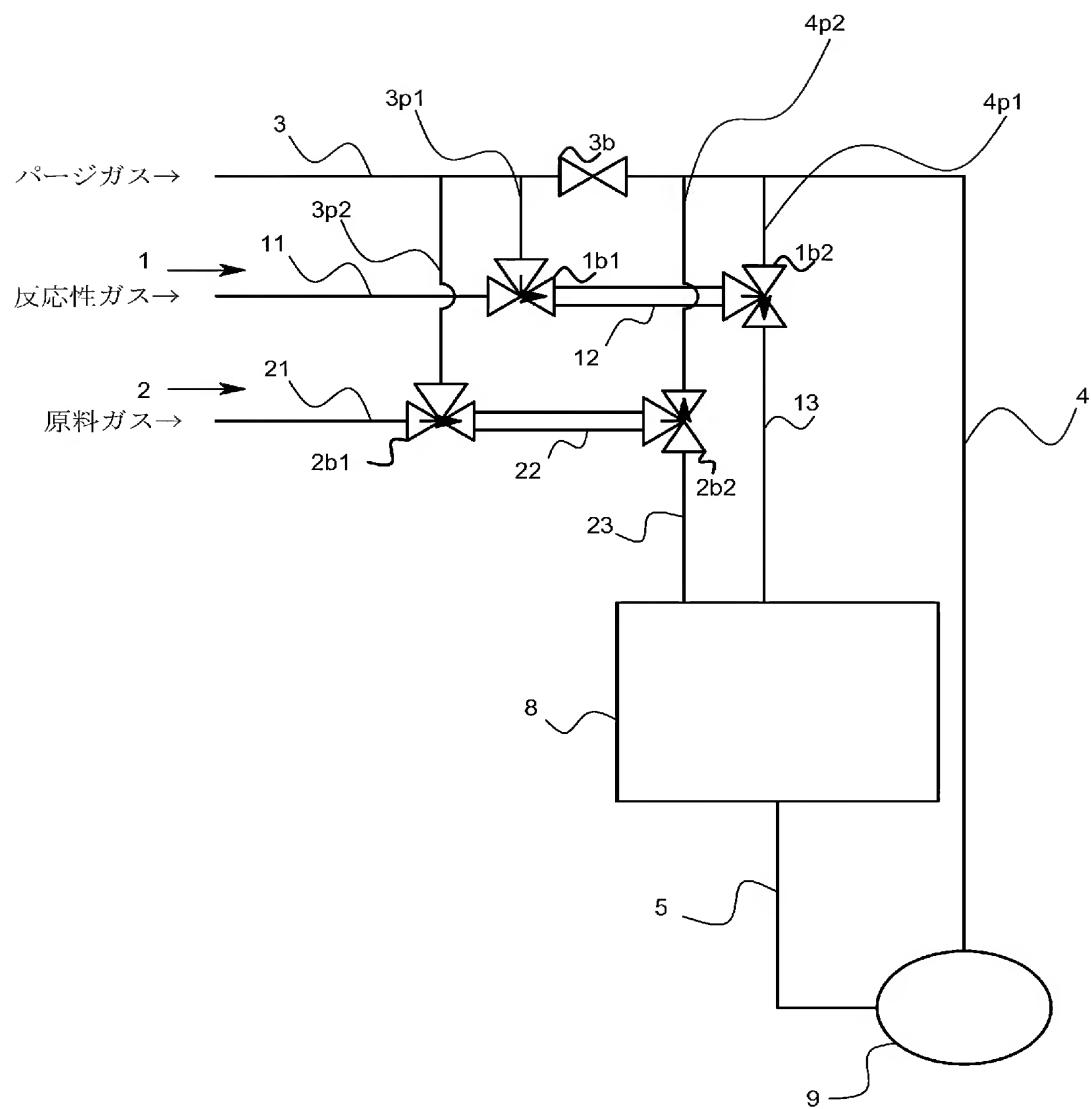
[図4]



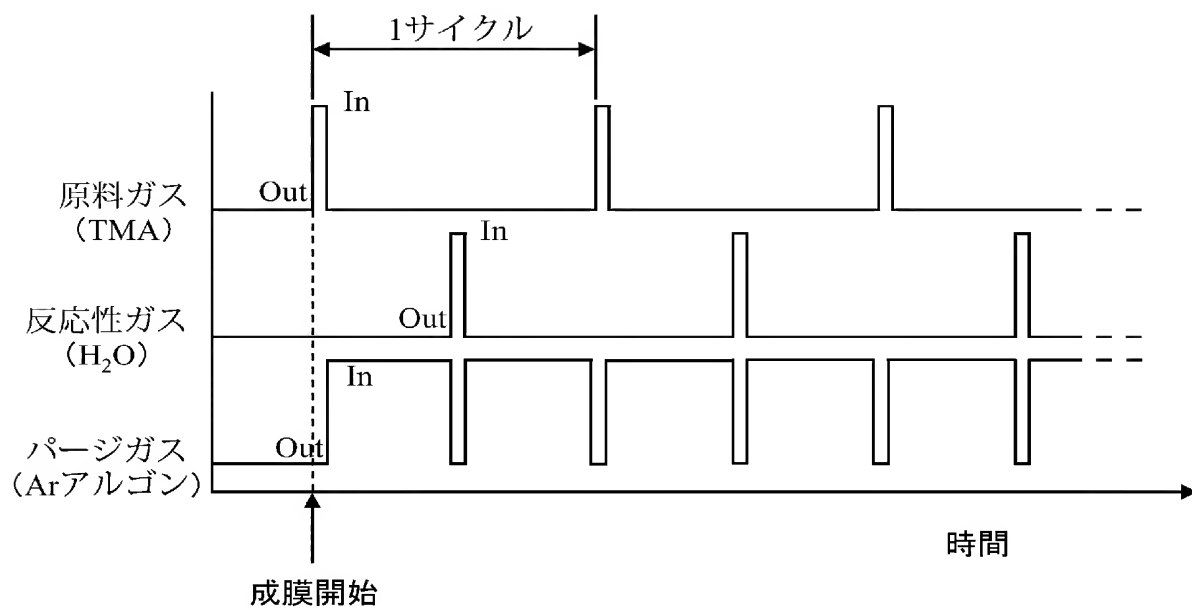
[図5]



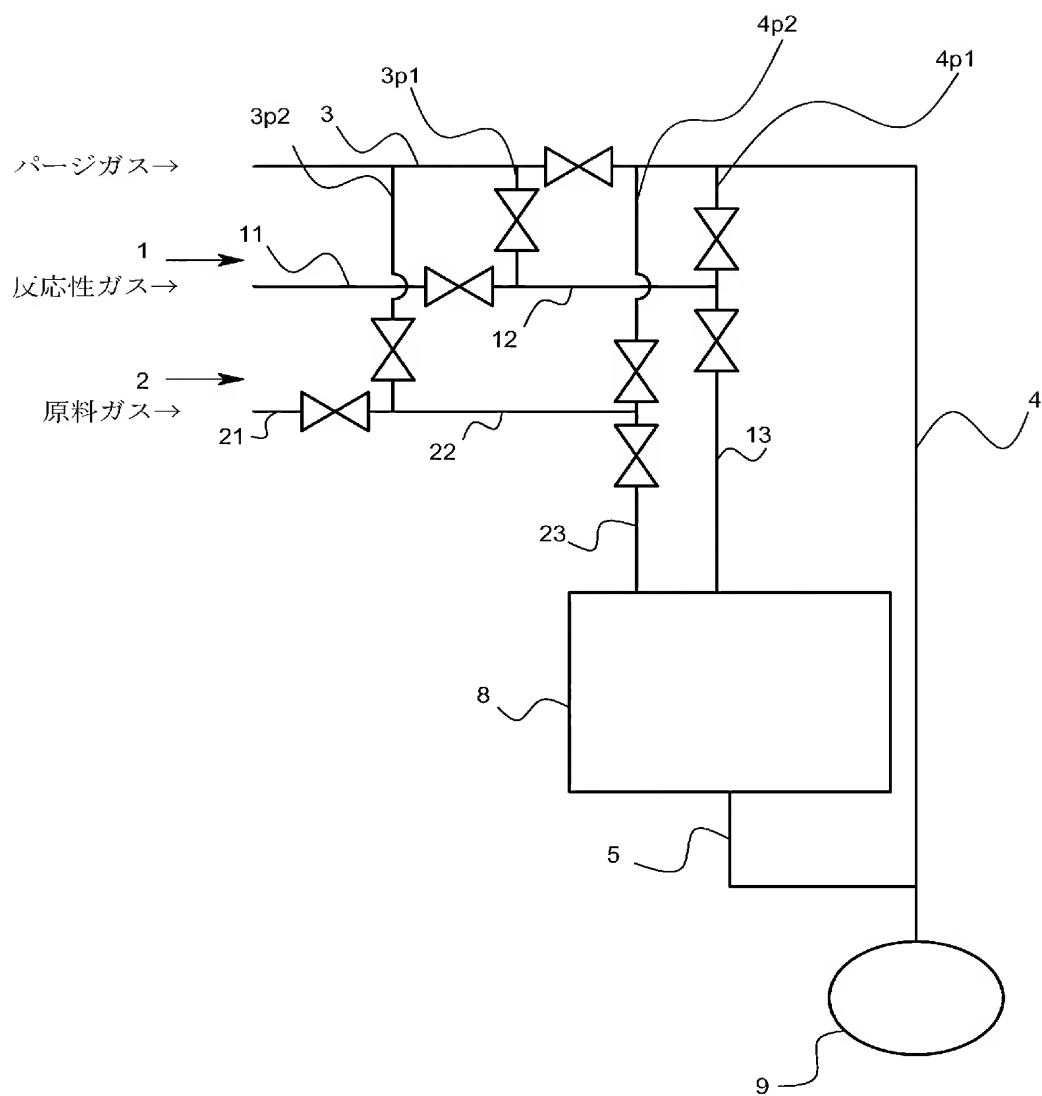
[図6]



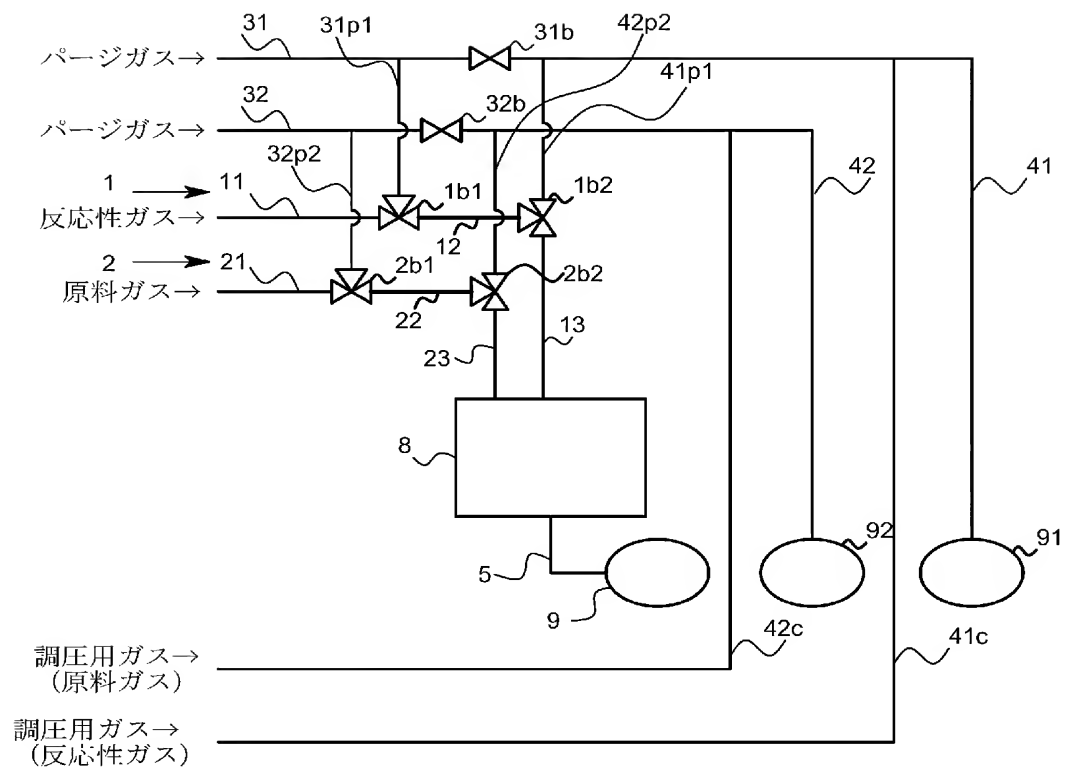
[図7]



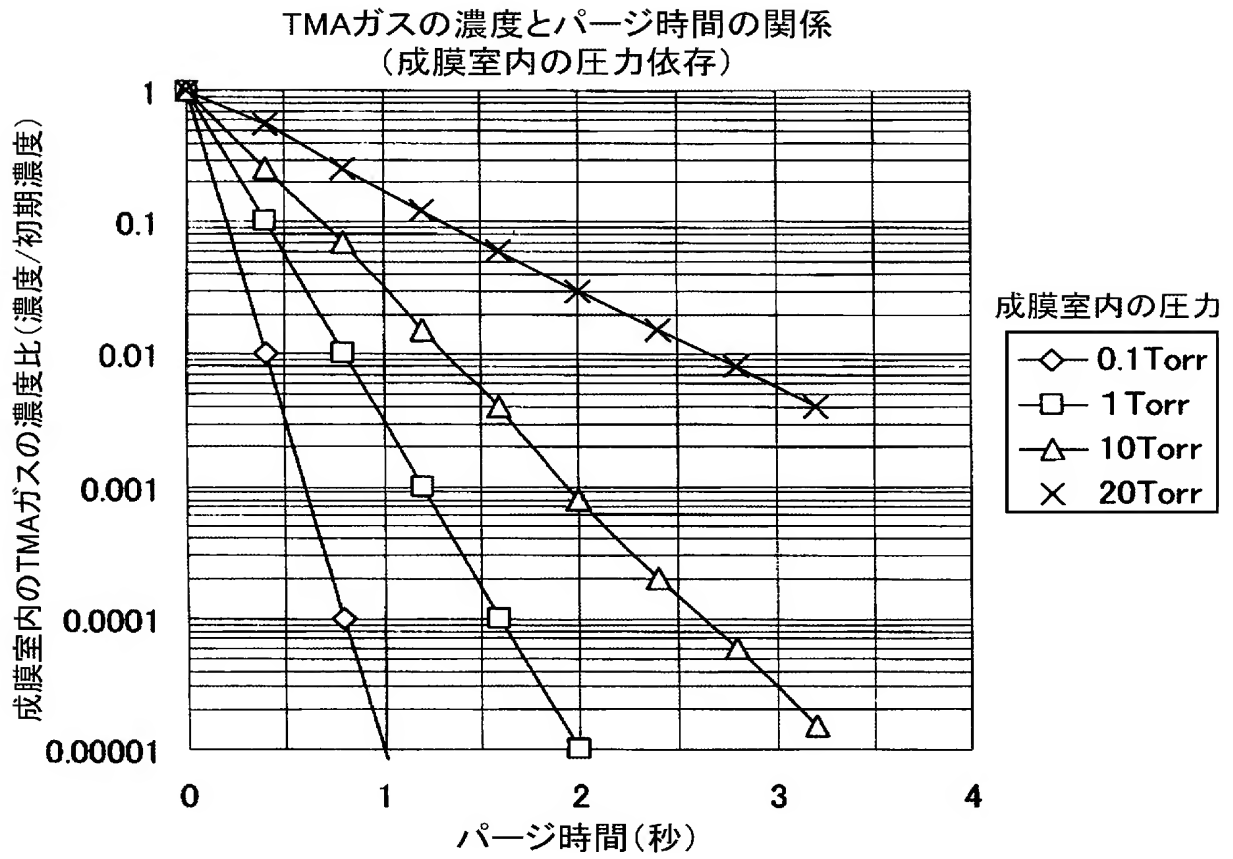
[図8]



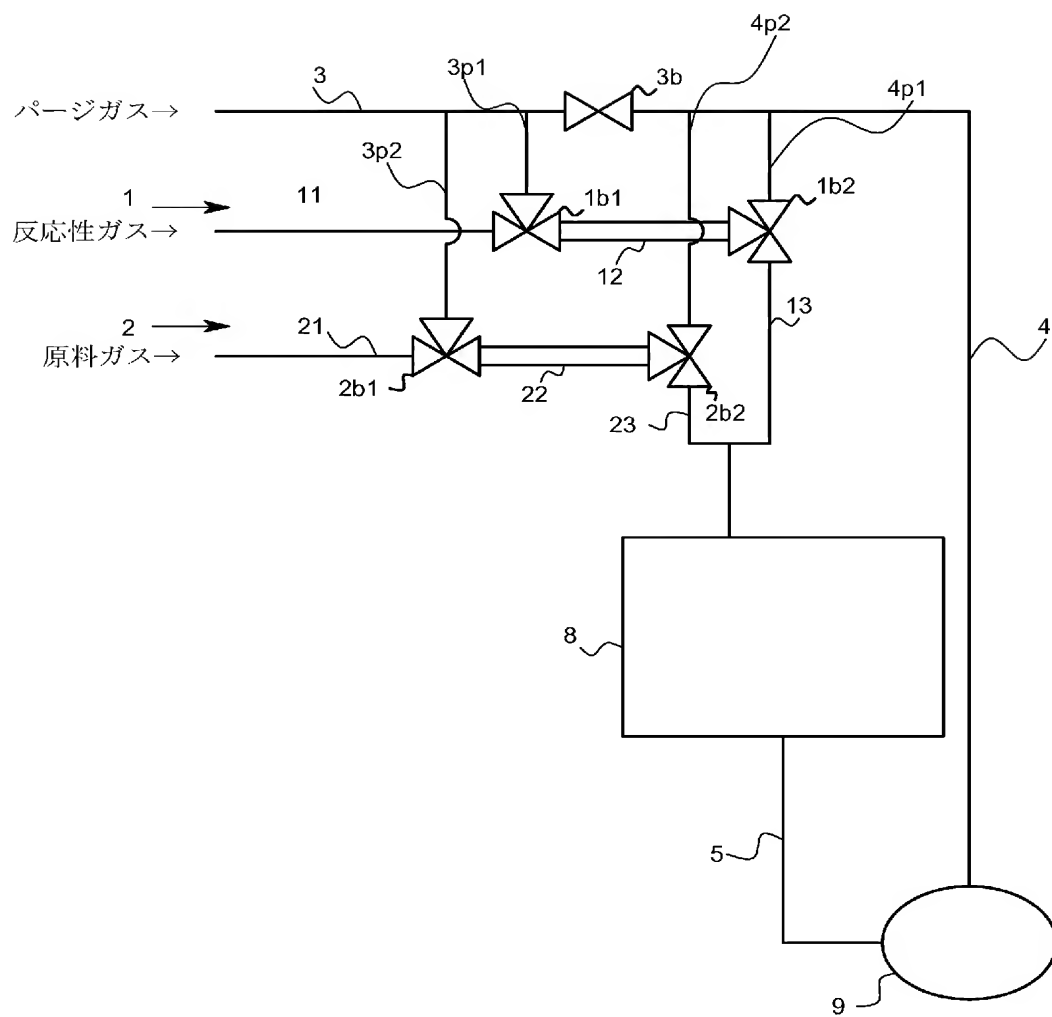
[図9]



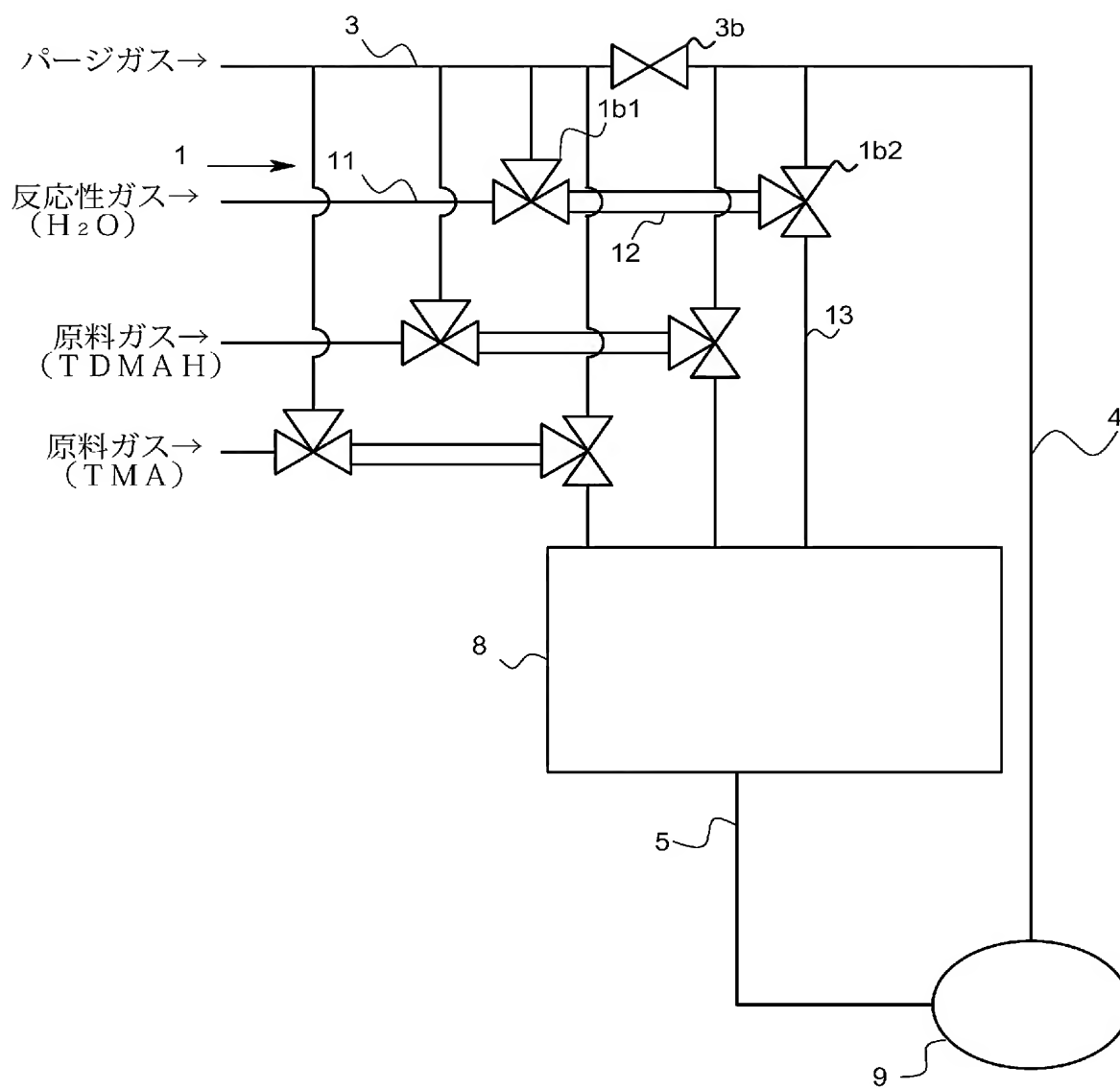
[図10]



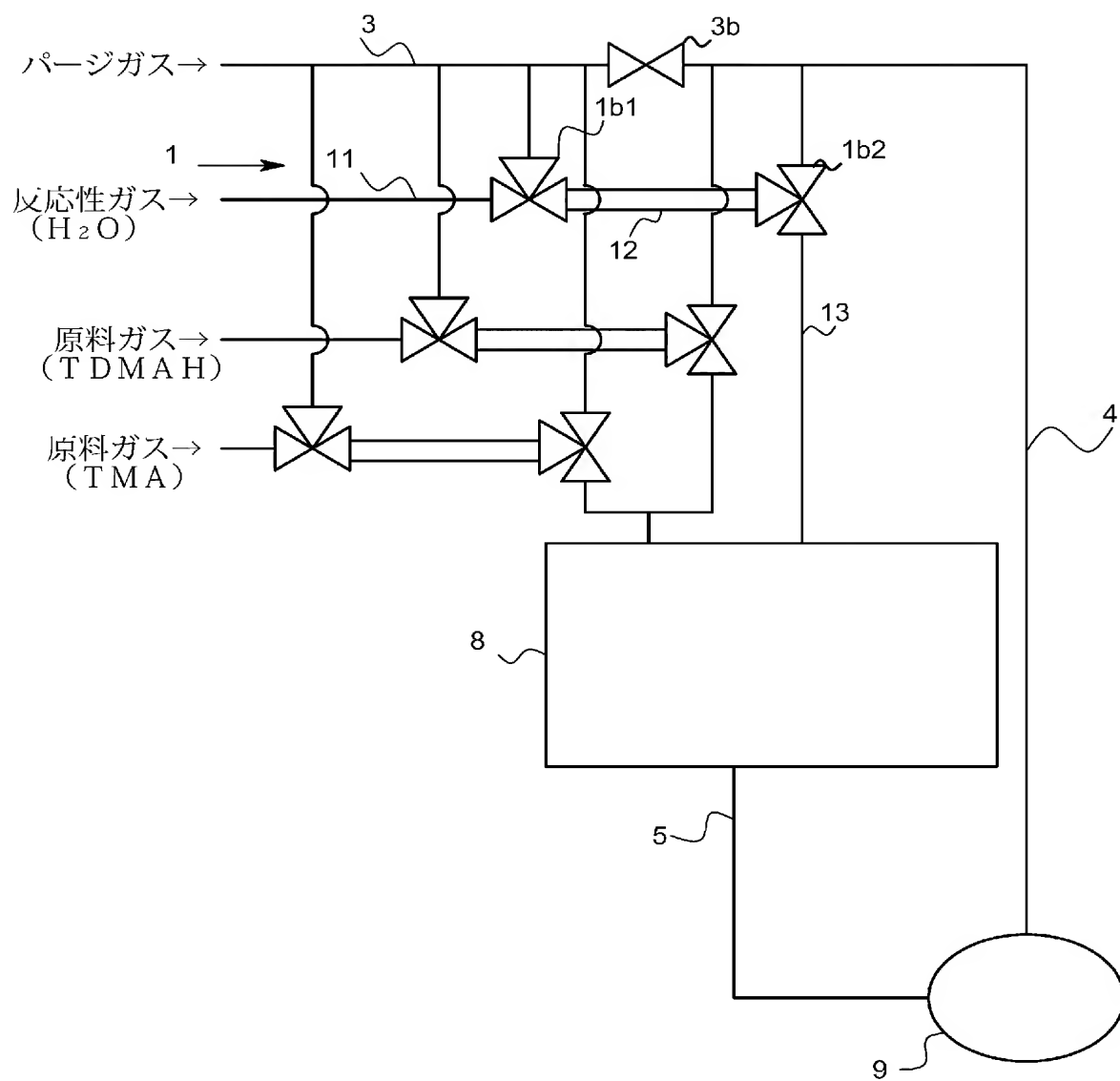
[図11]



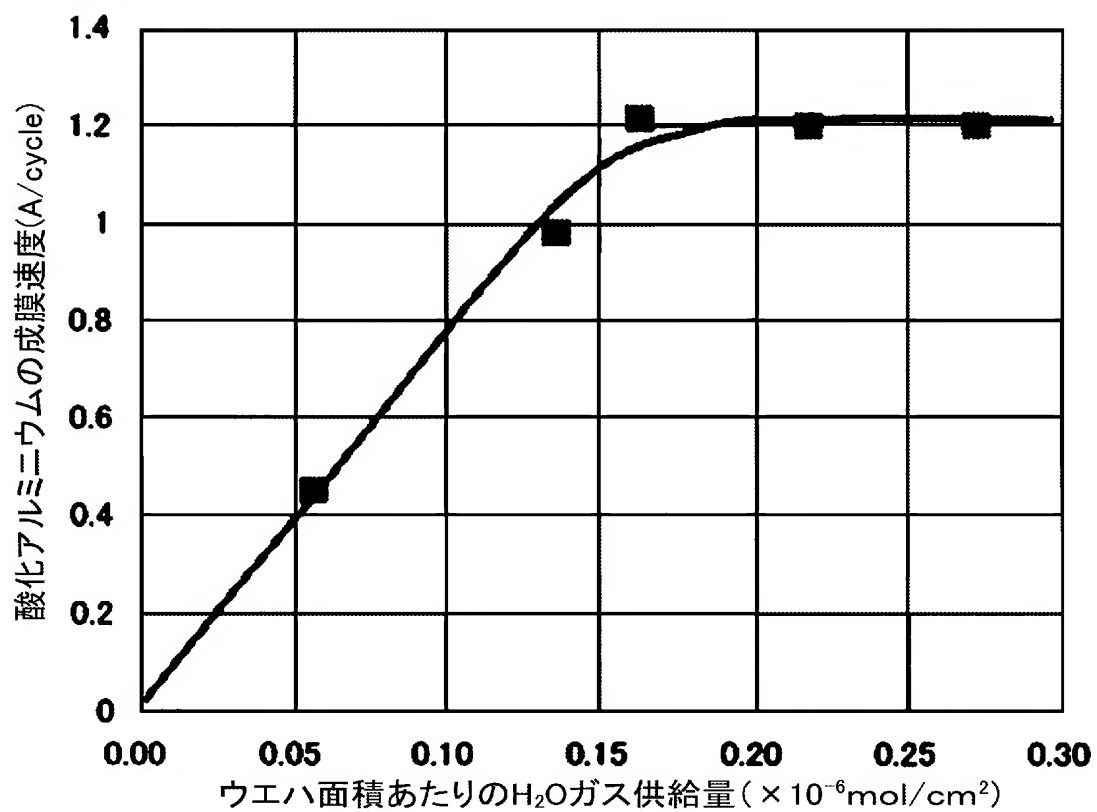
[図12]



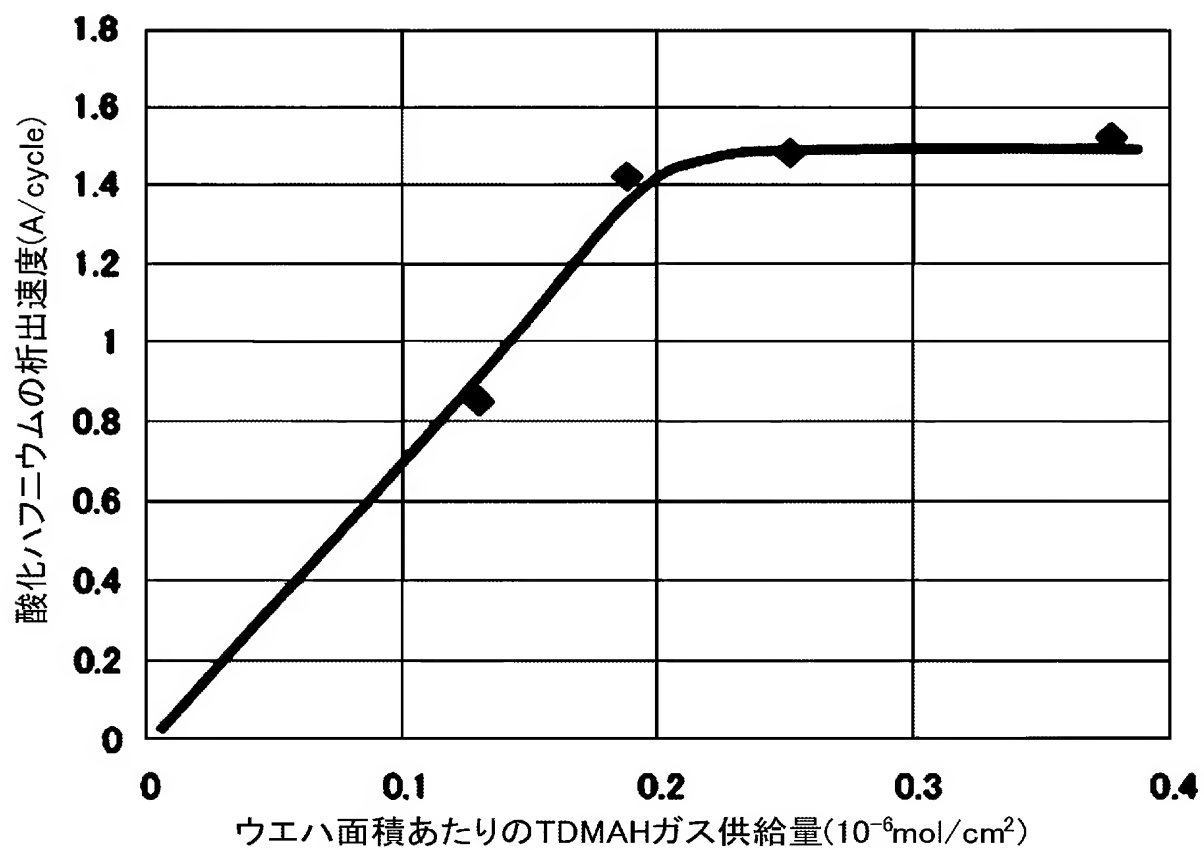
[図13]



[図14]



[図15]



[図16]

| | 0.1~5 μ m径の パーティクルの数 | 0.2~5 μ m径の パーティクルの数 |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ガス供給配管内径 3.1mmの場合 | 21 | 9 |
| ガス供給配管内径 6.3mmの場合 | 29 | 11 |
| ガス供給配管内径 9.4mmの場合 | 421 | 297 |

[図17]

| | 0.2～5 μm 径の パーティクルの数 | 膜厚均一性（％） |
|-------------|------------------------------------|------------|
| 独立にした 場合 | 11 | ± 1.2 |
| 共通にした 場合 | 850 | ± 10.6 |

[図18]

| 条件 | 従来の技術 | 本発明 |
|---------------------------------------|----------------|---------------|
| Al_2O_3 (40cycles) | 3320sec | 160sec |
| HfO_2 (40cycles) | 3620sec | 360sec |
| HfAlO_x (40cycles) | 3545sec | 360sec |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/205, C23C16/455

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/205, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2003-338497 A (Tokyo Electron Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Figs. 1, 9 (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 5-047665 A (Fujitsu Ltd.), 26 February, 1993 (26.02.93), Full text (Family: none) | 1-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2005 (29.03.05)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ H01L21/205, C23C16/455

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ H01L21/205, C23C16/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2003-338497 A (東京エレクトロン株式会社) 2003.11.28, 図1, 図9, (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 5-047665 A (富士通株式会社) 1993.02.26, 全文, (ファミリーなし) | 1-9 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.2005

国際調査報告の発送日

19.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4 R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469